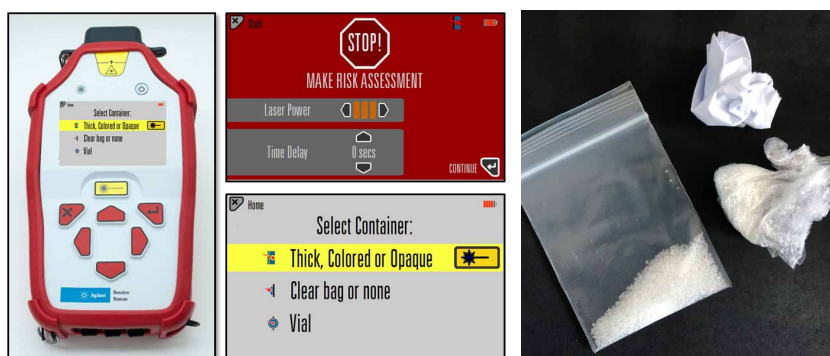


Agilent Resolve ハンドヘルド型 ラマンアナライザによる包装内物質の 直接同定

プラスチック包装内での従来のラマンと SORS 透過型
モードの比較



著者

Leung Tang
Agilent Technologies, Inc.

概要

Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザは、従来のラマン技術および空間オフセット型ラマン分光 (SORS) の透過モードラマン技術を用いて、包装または収納されている物質の内容物を調べることができます。サンプルの前処理は不要で、リモート、オンサイト、またはその場でサンプルを分析できます。

この調査では、包装材越しの白砂糖（規制物質を表すものとして使用）の同定について、Resolve アナライザの従来モードと透過モードの侵入深度を比較しました。Resolve アナライザを従来の表面モードで操作すると、多層の低密度ポリエチレン (LDPE) の袋越しに白砂糖のかなり弱い散乱を正しく識別しました。包装材の厚さはおよそ 460 μm で、分析時間は 1 分未満でした。SORS 透過モードの Resolve では、67 層の LDPE 越しに正しい結果が得られました。ラッピングの厚さはおよそ 2.7 mm で、分析時間は 2 分未満でした。

この結果は、多層のプラスチック越しに化合物を同定する Resolve アナライザの能力を示しており、法執行において、隠された薬物や違法物質の検出に有用なツールであることが分かります。

はじめに

ラマン分光光度計は、単色レーザー光を用いて、通常は可視または近赤外波長で物質を調べます。サンプルが照射されると、大半の光はエネルギー変化なしに散乱し、これがレイリー散乱となります。しかし、ごく一部の光子が散乱し、分子振動が原因でエネルギーの損失または獲得がもたらされます。この現象をラマン効果またはラマン散乱と言います。これらの振動のエネルギーはサンプル中の分子の組成および構造に特異的で、このためラマンは化学的指紋手法と呼ばれます。

従来のラマン分光分析ではレーザーでサンプルを照射して散乱光を検出します。一方、SORS 透過モードでは測定を複数回行ってサンプルの物質を調べます。SORS により、多くの場合、厚みがあり密閉された色付きの不透明容器内で物質を同定することができます。これは、従来の表面モードラマンでは実現できないことです。一般的に、従来のラマンでは最大数百ミクロン (μm) までの低散乱の遮蔽物を透過できるのに対し、SORS ではより厚みのある遮蔽物越しにサンプルを検出できます。しかし、ある調査では、ヘイズ値が低い (透明な) プラスチック、厚さ 1 mm の多層ポリエチレンテレフタレート (PET) 越しのエタノールの同定について、両方の手法の有効性が評価されました。従来のラマンを使用して 9 mm の PET 越しに、SORS 透過モードを使用して 21 mm の PET 越しにスペクトルを収集しました¹。

規制物質は多くの場合、一般的にポリエチレン製で厚さ約 50 ~ 200 μm の市販のジップロックバッグに詰められています。LDPE は結晶度が低く、高密度ポリエチレン (HDPE) と比べると優れた耐引裂き性をバッグに提供するため、ジップロックバッグに適したポリマーです²。

LDPE ジップロックバッグ内の白いグラニュー糖を検出して、Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザによる従来のラマンモードと SORS モードの性能を試験しました。砂糖はラマン散乱がかなり弱いため、結晶化したスクロースの砂糖を白い粉末 (規制物質) の代用として使用しました。規制物質は多層のプラスチックで包まれていることが多いため、分析の前に、砂糖の 1 つ目のバッグを他の複数の LDPE バッグに入れるか、または複数の LDPE バッグを 1 つ目のバッグの上に置きました。

実験手法

使用装置

Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザは柔軟性に優れた分光光度計であり、規制物質や有害物質を含む化学製品の同定に広く使用されています。図 1 に、機器の詳細と重要な特長を概説します。

今回の調査では、Resolve アナライザを表面モードおよび SORS 透過モードで使用してサンプルを同定しました。図 2 に示すように、分析のモードは Agilent Raman Resolve ソフトウェアで選択されます。従来モードは多くの場合、「表面スキャン」と呼ばれ、この Raman Resolve ソフトウェアでは [Glass, Clear Bag or None] と表示されます。SORS スキャンモードは多くの場合、「透過型」と呼ばれ、このソフトウェアでは [Thick, Colored or



図 1. Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザの概略図

Opaque] と表示されます。図 2 に示すように、SORS メソッドではレーザーが連続して 2 回発光します。1 回目は垂直 (1)、2 回目はオフセット角度 (2) からです。一方、従来のメソッドは垂直発光のみを利用します。

サンプル

事前に包装された白のグラニュー糖が、紙の小袋で提供されました (図 3C)。図 3A~3C に示すように、グラニュー糖を 1 つの LDPE ジップバッグとプラスチックラップ袋 (セロハン) に移して分析し、また、提供された紙包みのままで分析しました。包装材は、ストリートドラッグで最も一般的な 3 つの包装形態を反映して選択しました。

LDPE ジップバッグ

0.001 mm 目盛りおよびクラッチドギアリング付きのデジタルマイクロメータを使用して、複数の LDPE バッグの合計と個別の層の厚さを測定しました。

バッグの中にバッグを入れた実験では、グラニュー糖が入った小さな LDPE の 1 次サンプルバッグは 7 × 5 cm で厚さ 40 μm でした (図 3A)。より長い LDPE バッグは 18 × 7 cm で、厚さは 25、30、および 40 μm とさまざまでした。

多層での実験用に、7 × 5 cm で単層の厚さが 60 μm の小さな LDPE の 1 次バッグに、約 7.5 g のグラニュー糖 (グラニュー糖の小袋 3 つ分) を入れました。図 4 に示すように、砂糖の袋は、厚さ 4.7 mm の 2 枚の青色の詰め板に挟んで、小さなクリップボードに固定しました。このセットアップの主な利点は、LDPE バッグの層を容易に追加および取り外して測定できることです。重ね合わせた LDPE バッグは、25 × 5 cm で単層の厚さが 40 μm、1 バッグあたりの厚さは組み合わせて 80 μm でした。

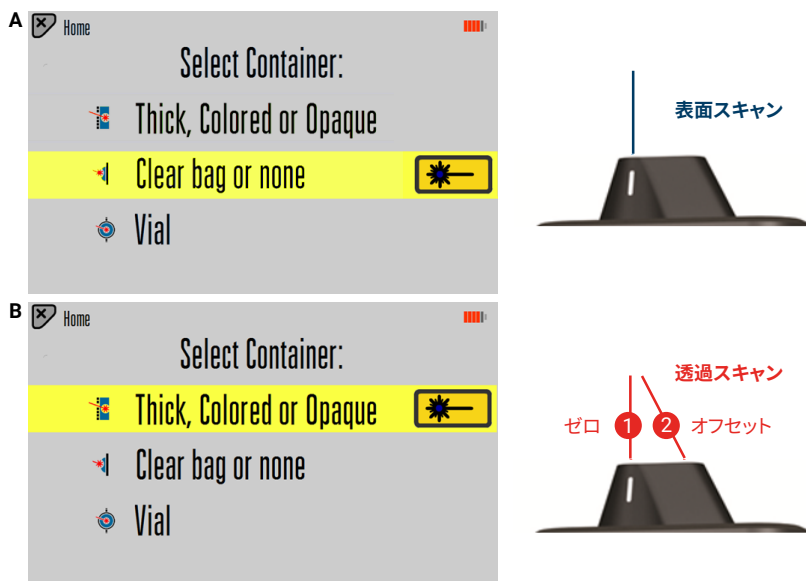


図 2. (A) [Clear bag or none] モードを選択することによって、表面スキャン (右) を実行する方法を示す Agilent Raman Resolve ソフトウェアの画面 (左)。(B) [Thick, Colored or Opaque] モードを選択することによって、SORS型透過スキャンを実行する方法を示す Agilent Raman Resolve ソフトウェアの画面 (左)。830 nm レーザーは非可視 NIR レーザーですが、解説図用のために青色と赤色が使用されています。

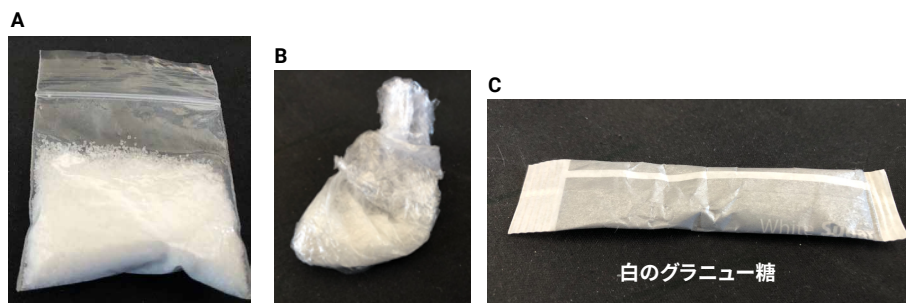


図 3. 今回の調査で包装された砂糖のサンプルの例

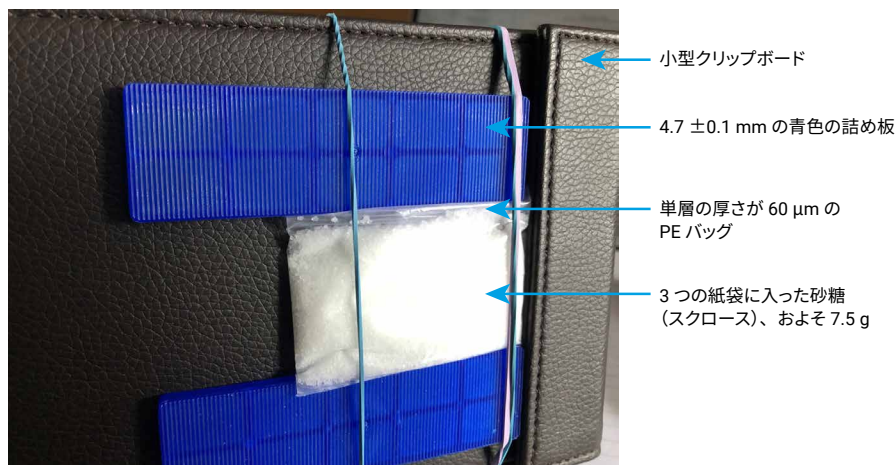


図 4. 3 つの紙袋に入った砂糖が収納されている PE LDPE の 1 次バッグのためのサンプルのセットアップ

結果と考察

グラニュー糖サンプルの最初の試験

3種類の包装された砂糖のサンプル（図3）は、Resolveハンドヘルド型ラマンアナライザを使用して表面モードと透過モードの両方で分析しました。このアナライザでは、採取したスペクトルをシステムの包括的スペクトルライブラリにある既知の化合物のリファレンスペクトルと比較することによって、物質を同定します。結果を表1に示します。

スクロースまたはグラニュー糖（化学的に同一）は、両モードで、LDPE バッグ越しでもプラスチックラップ越しでも正しく同定されました。しかし、サンプルCの不透明な紙の包装は表面モードでラマンスペクトルに影響を与え、93.5%の確率で砂糖およびセルロースである、という結果が報告されました。包み紙の厚さはデジタルマイクロメータを使用して測定され、130 μm でした。紙の小袋内のサンプルは、SORS 透過モードではスクロースに対して98%一致で正しく同定され、不透明な包装内のサンプルの試験では有効な手法であることが示されました。

従来の表面スキャンモードに対する多層LDPEの影響

砂糖を小さいサイズのLDPE バッグに入れてResolveアナライザを表面スキャンモードにして測定しました。その後、砂糖が入ったこの小さいバッグを別のLDPE バッグに入れ、Resolveアナライザで再度スキャンしました。このプロセスは、物質の同定照合で不正確な結果がもたらされるまで、繰り返されました。

この調査から得られた結果を図5にグラフと表の両方で表しています。LDPEの層が1〜9枚ではグラニュー糖（スクロース）に対する一致率は99%でした。追加されたLDPE層が厚さ300 μmを超えると、スクロースに対する一致率が低下しました。厚さ425 μm

ではすでに、単一の化合物としては報告されませんでした。これらのデータは、最初から13層までのLDPE越しでグラニュー糖を正しく同定したことで、従来のラマンの性能を際立たせます。

表1. Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザを従来の表面スキャンモードと SORS 透過モードの両方で用いたときの砂糖（スクロース）サンプルの同定の結果と一致率

サンプル	物質同定	
	表面モード	透過モード
LDPE ジップバッグ内の砂糖	100% 砂糖	100% スクロース
B. セロハン（プラスチックラップ）内の砂糖	100% スクロース	100% スクロース
C. 紙袋内の砂糖	93.5% 砂糖とセルロース	98% スクロース

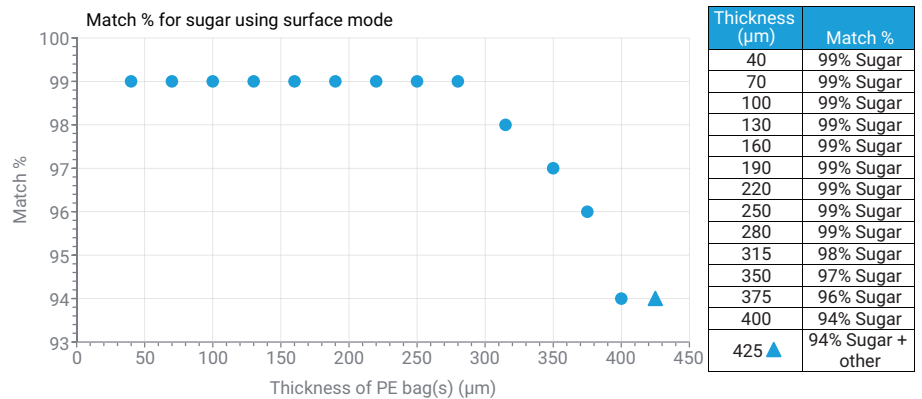


図5. Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザの表面スキャンモードでの小さいLDPE バッグ（単層）内の砂糖の%一致の結果。砂糖のバッグは整然とさらに多くのLDPE バッグに収納されました（最大14層で累積の厚さは424 μm）。バッグの厚さは25、30、35、40 μm とさまざまでした。

表面モードおよび透過モードに対する重ねた LDPE バッグの影響

表面モードおよび透過モードでの Resolve アナライザの厚さ性能を判定するために、代替として多層の LDPE ジップロックバッグを使用し、最悪のシナリオを表します。各層の間の小さな空隙によって、同等の厚さの層状でない（モールド）LDPE と比べて、サンプルの検出がより困難になります。固形の LDPE の厚さの上限は大幅に高くなります。

LDPE は、短鎖分岐と長鎖分岐が存在し、柔軟性を保持している分岐形状のポリエチレンです³。すべてのプラスチックに、物質の透明性と関係するヘイズ度があります。LDPE には 1.3 ~ 27 %⁴ の広いヘイズ範囲があります（ヘイズはプラスチックの最終使用に適合するように調整されます）。図 6A ~ 6H に、ヘイズの影響を示します。追加の各 PE バッグの 2 層の厚さは 80 μm です。

従来の表面モード

多層（重ねられた）PE バッグへのレーザーの侵入深度を求めるために、LDPE バッグを砂糖の 1 次バッグの上に順々に積み重ねました。この層状の積み重ねを、Resolve アナライザが表面モードでグラニュー糖サンプルではなく遮蔽物を報告するまで、繰り返しました。LDPE の厚さの影響を試験するために、Resolve アナライザのレーザーノーズコーン（図 1）をサンプルバッグおよび遮蔽物質バッグに押し当てて層間の空隙を最小に抑えました。実際の使用では、Resolve を包装内のサンプルに対してしっかりと当てることができます。

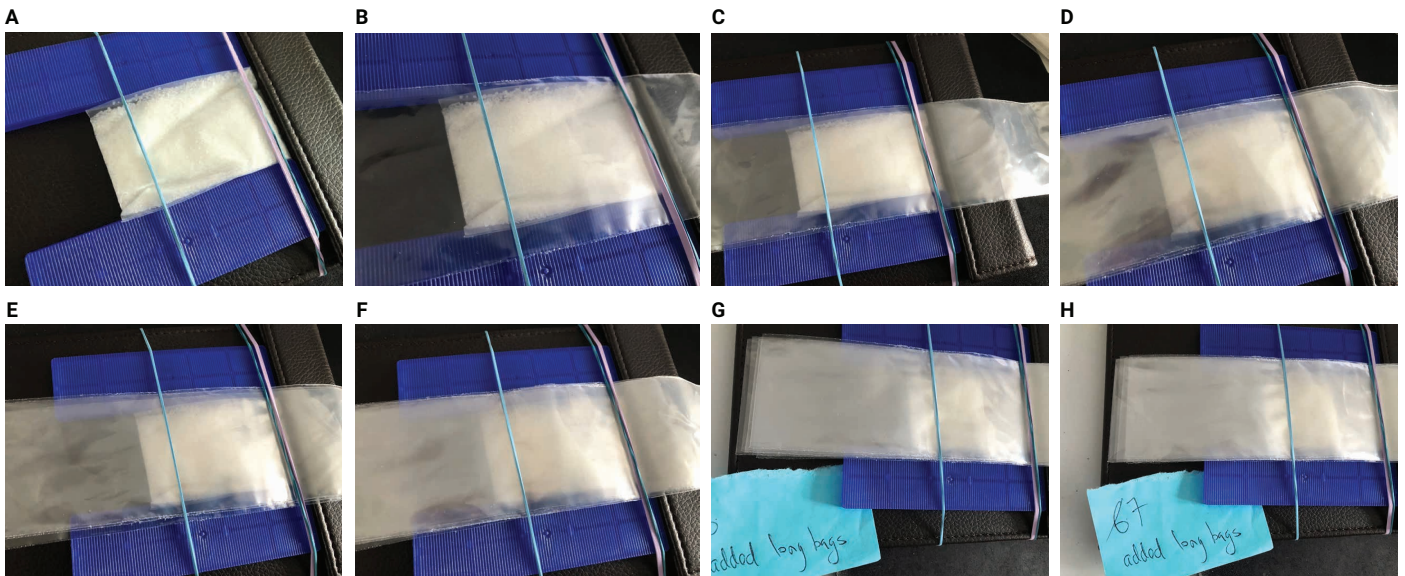


図 6. (A) PE バッグ内の砂糖（60 μm の単層または重ねの厚さ）、(B) = A + 1 PE バッグ（140 μm - 3 層）、(C) = A + 2 つの PE バッグ（220 μm ）、(D) = A + 3 つの PE バッグ（300 μm ）、(E) = A + 4 つの PE バッグ（380 μm ）、(F) = A + 5 つの PE バッグ（460 μm ）、(G) = A + 6 つの PE バッグ（540 μm ）、(H) = A + 7 つの PE バッグ（620 μm ~ 15 層または 15 枚重ね）

表 2 および図 7 に示すように、Resolve アナライザを表面モードで使用して最大 11 層の LDPE (重ねの厚さ 460 μm) まで、スクロース/砂糖を正しく同定することができました。これらの結果から、LDPE の層がさらに多く追加されると、多層の LDPE へのレーザーの侵入は遮蔽物によって妨げられることがわかります。最初のライブラリ照合結果の変化は、LDPE の層が 13 から 15 枚重ねの (それぞれ 540 および 620 μm) 結果で、スクロースまたは粉末砂糖から砂糖と他の化合物との組み合わせへの移行が観察されたことに起因しました。この移行は、PE 遮蔽物がラマンスペクトルに影響を与えたことを示唆しています。重なる層の数が増えると、レーザーの照射は、砂糖に対してはより少なく、PE に対してはより多くなりました。LDPE の 17 枚から 31 枚重ね (700 μm から 1,260 μm) の結果、第 1 成分としてみつろう/ステアリン酸/ポリエチレン、第 2 成分としてスクロースが報告されました。最終的に、従来の表面モードでは、33 枚から 51 枚重ね (1,340 μm から 2,060 μm) が、純粋に PE バッグに関連付けられる単一化合物の一致として同定されました。

表 2. 砂糖を同定するために従来の表面モードの Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザが示した、層の厚さ (μm) と最初の % 一致の結果。4.7 g の砂糖を収納する最初の 60 μm LDPE バッグに、追加する各 PE バッグでは 2 層で合計 80 μm ずつ厚くしながら続く結果

厚さ (μm)	% 一致
60	99 % スクロース
140	99 % スクロース
220	99 % スクロース
300	98 % スクロース
380	97 % 粉末砂糖
460	96 % 粉末砂糖
540	94 % 砂糖 + その他
620	95 % 砂糖 + その他
700	95 % みつろう + スクロース
780	94 % ステアリン酸 + スクロース
860	94 % ステアリン酸 + スクロース
940	94 % ステアリン酸 + スクロース
1,020	93 % ステアリン酸 + スクロース
1,100	94 % みつろう、精製された黄色染料 + スクロース

厚さ (μm)	% 一致
1,180	95 % ポリエチレン + スクロース
1,260	95 % [プラスチック] ポリエチレン (共) プロピレン + スクロース
1,340	94 % カンデリラろう
1,420	96 % [プラスチック] ポリエチレン
1,500	97 % [プラスチック] ポリエチレン
1,580	97 % [プラスチック] ポリエチレン
1,660	98 % [プラスチック] ポリエチレン
1,740	98 % [プラスチック] ポリエチレン
1,820	98 % [プラスチック] ポリエチレン
1,900	98 % [プラスチック] ポリエチレン
1,980	97 % [プラスチック] ポリエチレン
2,060	98 % [プラスチック] ポリエチレン

スクロース (糖)
砂糖およびその他
その他およびスクロース
遮蔽物関連

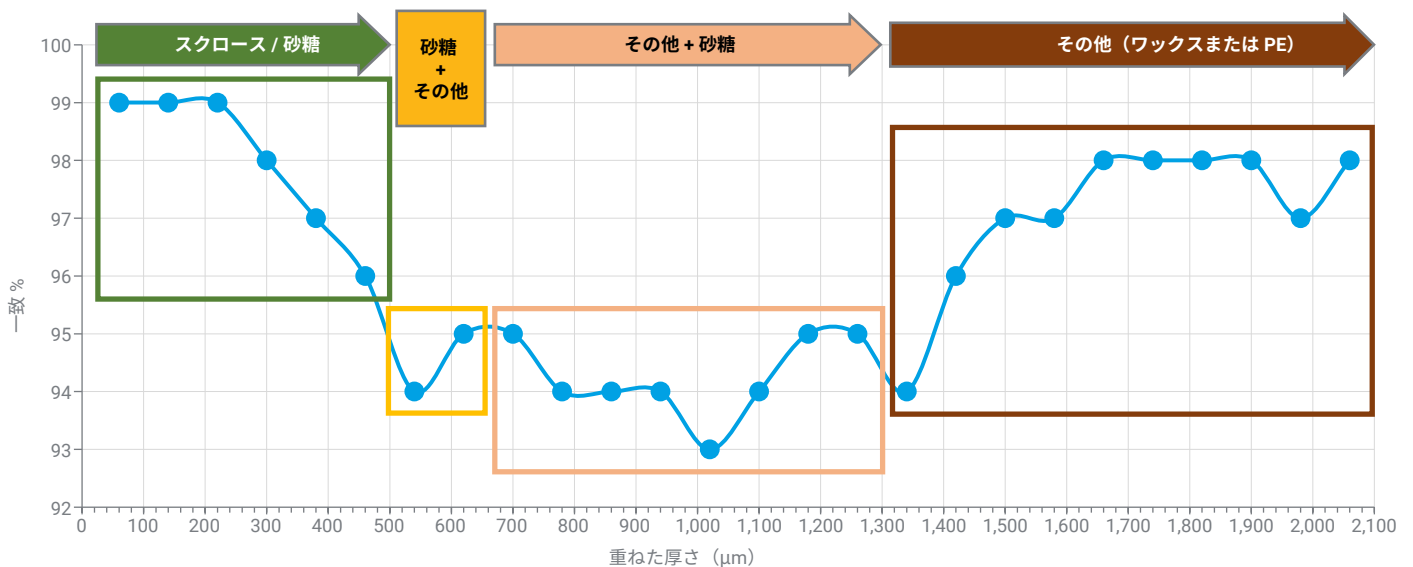


図 7. 砂糖 (結晶化されたグラニュー糖) を収納する 1 次 LDPE バッグの上に重ねの厚さを増やしつつ LDPE バッグを重ねた場合の Agilent Resolve ハンドヘルドラマンアナライザの表面モードの結果

SORS 透過モード

前述と同じプロトコルに従って、Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザを SORS 透過モードで使用してデータを採取しました。図 8 のグラフは、厚さ 2.7 mm まで重ねられた PE バッグまでが単一の化合物、つまり砂糖として正しく同定され、限界を示しています（表面モードの 0.46 mm または 460 μm と比較）。結果から、SORS 透過測定モードでは、従来モードの層の最大 6 倍の厚さまでの LDPE に収納されたサンプルを正しく同定できることが分かります。

SORS 透過モードを使用すると、Resolve アナライザでは、460 μm で少し一致 % が低下しますが、2.7 mm (69 枚重ね) の LDPE 越しに砂糖を正しく同定できます。この厚さは、従来の表面モードでの限界と最初の変化が生じた厚さと一致します (図 7)。2.7 mm を超えると、ライブラリ照合はステアリン酸またはワックスを示しました。

その他の遮蔽物

これまでの試験で観察された厚さの上限は、すべてのプラスチックタイプおよび遮蔽物質を代表するものではありません。今回の調査で選ばれた遮蔽物は、単層または数層のプラスチックの同じ厚さと比較すると、多層ゆえの追加の難しさが示されました。LDPE の 67 枚重ね/層では、ポリマーは不透明で白色に近くなります。レーザー光がラミネート越しに照射されると、各層間の干渉が少量の光を散乱させます。また、バッグは個別には名目上透明ですが、層状に重なった場合はヘイズ値が大きくなり、砂糖成分と相互作用するレーザーの能力が減少します (図 6)。SORS を使用した同様の実験では、透明の 1 mm PET のシートが合計 21 mm になるまでエタノール (バイアル内) が正しく同定されました¹。

別の調査で、Resolve アナライザを SORS 透過モードで使用し、大きな社交イベントで差し押さえられたり、引き渡されたりした 42 個のサンプルの化合物を同定しました⁵。サンプルにはケタミン、コカイン、MDMA、およびカフェインが含まれていました。また、Resolve アナライザで、透明な粘着テープ、プラスチックラップ、紙で幾重にも包まれたジップロックバッグ内のコカインも適切に同定されました。隠ぺいにおい消しの手段としてのテープの使用は、コカインなどの薬物の存在を検出されないようにする人々にとって一般的な手段です。SORS は、物質のさまざまな層越しでのコカイン (および他の規制物質) の検出に有効な手法です。

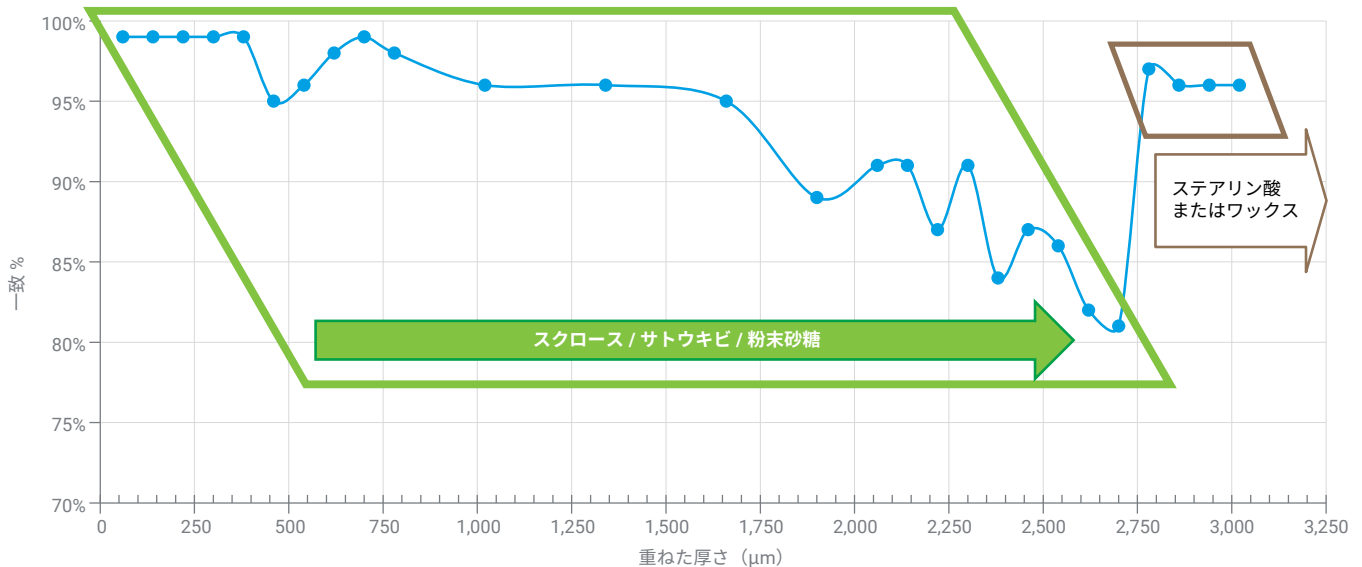


図 8. SORS 透過の最初の LDPE バッグ内の砂糖、および他の LDPE バッグを次々に重ねた場合の砂糖の一致 % の結果。すべて正しく同定されたサンプル結果 (スクロース/サトウキビ/粉末砂糖) が緑色の領域で強調表示しています。

結論

Agilent Resolve ハンドヘルド型ラマンアナライザを使用し、従来のラマン（表面）手法と空間オフセット型ラマン分光（SORS）の透過ラマン手法で、低密度ポリエチレン（LDPE）ジップロックバッグとプラスチックフィルムラップに収納された砂糖（スクロース）を同定しました。しかし、SORS モードでは、不透明な紙包みに入った砂糖を表面モードよりも効果的に同定できました。

多層 LDPE バッグを用いた両モードの分析の侵入深度の試験では、多層のプラスチックに包まれたり収容されたりしている物質の分析での SORS 手法の利点も際立ちました。SORS 透過モードで、Resolve アナライザは表面モードを使用した場合より 67 枚以上多い層の LDPE と等価の 2.7 mm の LDPE 越しに砂糖を同定しました。

また、すべてのポリマーはある程度のヘイズ値を有し、表面モードで従来のラマン分光光度計の感度に影響を及ぼす可能性があります。LDPE のヘイズ値は約 1 ~ 25 % の範囲ですが、今回の調査で SORS の結果は、低ヘイズポリマーであるポリエチレンテレフタレート（PET）の複数の層越しに行ったエタノールの調査で発表済みのデータと比較しても劣りませんでした。

Resolve アナライザの SORS 透過モードは、プラスチック製の不透明な物質の 1 枚以上の層越しに正確な結果を 2 分以内に提供します。このメソッドは化合物と物質に対する非破壊で迅速な同定を可能にし、不透明な容器やベッセル内に隠された化合物のスクリーニングを含め、さまざまなアプリケーションで有用です。

参考文献

1. Nicolson, F. et al. Through Barrier Detection of Ethanol Using Handheld Raman Spectroscopy—Conventional Raman Versus Spatially Offset Raman Spectroscopy (SORS), *J. Raman Spectrosc.* **2017**, 48, 12, 1828–1838. <https://doi.org/10.1002/jrs.5258>
2. Jordan, J. L. et al. Mechanical Properties of Low Density Polyethylene, *J. Dynamic Behavior Mater.* **2016**, 2, 411–420. <https://doi.org/10.1007/s40870-016-0076-0>
3. Poh, L. et al. Characterization of Industrial Low-Density Polyethylene: a Thermal, Dynamic Mechanical, and Rheological Investigation. *Rheol. Acta* **2022**, 61, 701–720. <https://doi.org/10.1007/s00397-022-01360-1>
4. Definition of Haze - Optical Property, Omnexus, accessed August **2023**. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/haze>
5. Tang, L. Direct Identification of Street Drugs Using an Agilent Resolve Handheld Raman Analyzer, Agilent Technologies application note, publication number 5994-6693EN, **2023**.

【お問い合わせ先】

Agilent ラマン製品に関する販売およびサポートは、
ジャパンマシナリー株式会社に委託しております。
お問い合わせはジャパンマシナリー株式会社までお願いいたします。

ジャパンマシナリー株式会社

電話番号：

03-3730-4891

お問い合わせフォーム：

<https://www.japanmachinery.com/contact/>

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

RA45152.6196296296

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, September 6, 2023

5994-6690JAJP